PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-184127

(43)Date of publication of application: 09.07.1999

(51)Int.CI.

G03G 5/14 C08G 73/10

CO8L 79/08

(21)Application number: 09-354381

(71)Applicant: CANON INC

(22)Date of filing:

24.12.1997

(72)Inventor: GO SHINTETSU

KASHIZAKI YOSHIROU

SEKIDO KUNIHIKO SENOO AKIHIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor having stable excellent potential characteristics in any environment in the range from low temp. and low humidity to high temp. and high humidity and capable of successively forming initial, excellent images by incorporating a resin having specified structures and a resin having cyanoethyl groups into a middle layer.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer on the electrically conductive substrate with a middle layer in-between and the middle layer contains a resin having a polyamic acid or polyamic ester structure having a constituent component of formula I and a polyimide structure having a constituent component of formula II and a resin having cyanoethyl groups. In the formulae I and II, A1 and A2 are each a divalent org. group such as aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon or a group bonded through such a bonding group, R1 and R2 are each H, alkyl, halogen, halomethyl, alkoxy or cyano and R3 and R4 are each H, alkyl, alkoxyalkyl or aralkyl.

$$\begin{bmatrix} R_{3}OOC & COOR_{4} \\ NHCO & R_{1} & R_{2} \end{bmatrix}$$

Π

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-184127

(43)公開日 平成11年(1999)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FI		
G 0 3 G	5/14	101	G 0 3 0	G 5/14	101D
C08G	73/10		C 0 8 0	G 73/10	
C 0 8 L	79/08		Ċ 0 8 1	79/08	Α

(21)出願番号 特願平9-354381 (71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 (22)出願日 平成9年(1997)12月24日 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 (72)発明者 呉 信哲 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 (72)発明者 樫崎 好郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 (72)発明者 関戸 邦彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内 (74)代理人 弁理士 山下 穣平 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 全環境下で安定した電位特性、高い感度を有し、フォトメモリーが少なく、優れた画像を長期間形成できる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が式(1)の構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び式(2)の構成成分を有するポリイミド構造を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有する電子写真感光体、及びこの電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \text{DOC} & COOR_4 \\
NKCO & R_1 & COOKE - A_1 \\
\hline
\\
R_1 & R_1 & COOKE - A_1
\end{array}$$
(1)

(式(1)中、A1は2価の有機基を、R1及びR 2は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子などを、R 3及びR4は、水素原子、アルキル基、アルコキシアル キル基などを示す。) (式(2)中、A1は2価の有機 基を、 R_1 及び R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子などを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光体において、該中間層が下記式

(1)

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_3OOC & COOR_4 \\
NHCO & R_1 & R_2
\end{array}$$

(式中、A₁ は 2 価の有機基を示し、R₁ 及びR₂ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R₃ 及びR₄ は同一または異なって、水素原子、アルキ

ル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示す。)で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式(2) 【化2】

$$\begin{array}{c|c}
 & O & O \\
 & N \\
 & R_1 & R_2 & O
\end{array}$$
(2)

(式中、 A_1 は 2 価の有機基を示し、 R_1 及び R_2 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示

す。) で示される構成成分を有するポリイミド構造を有する樹脂、あるいは下記式 (3)

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
R_{7}OOC & COOR_{8} \\
NHCO & X & CONH-A_{2}
\end{array}$$

(式中、A₂は2価の有機基を示し、R₅及びR₅は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R₁及びR₃は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示し、Xは-O-、

【化4】.

を示す。) で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式 (4) 【化5】

$$\begin{array}{c|c}
 & O & O \\
 & N \\
 & R_5 & R_6 & O
\end{array}$$
(4)

(式中、A₂は2価の有機基を示し、R₅及びR6は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、Xは-O-、

【化6】

$$CH_3$$
 CF_3 O \parallel CF_3 CF_3

を示す。) で示される構成成分を有するポリイミド構造 を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有する

ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 請求項1に記載の電子写真感光体、及び 帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群よ り選択される少なくともひとつの手段を一体に支持し、 かつ電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とす る装置ユニット。

【請求項3】 請求項1に記載の電子写真感光体、静電 潜像を形成する手段、形成された静電潜像を現像する手 段及び現像した像を転写材に転写する手段を有すること を特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体、 及び該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及 び電子写真装置に関し、詳しくは特定の樹脂を含有する 中間層を有する電子写真感光体、及び該電子写真感光体 を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関す る。

[0002]

【従来の技術】電子写真感光体は、通常、導電性支持体 20 上に感光層を有するが、感光層は一般に非常に薄い層で あり、傷や付着物といった支持体表面の欠陥により、感 光層の膜厚が不均一になってしまうということがあっ た。この傾向は、現在の主流である感光層が 0.5 μ m 程度の極めて薄い膜厚を有する電荷発生層と電荷輸送層 を有する、所謂機能分離型の感光層においては特に顕著 である。

【0003】感光層の膜厚が不均一であれば、当然電位ムラや感度ムラが生じてしまうので、感光層はできる限り均一に形成する必要がある。

【0004】また、電子写真感光体に求められる重要な 特性として、繰り返し使用の際の明部電位及び暗部電位 の安定性が挙げられる。

【0005】これらの電位が安定していないと、画像濃度が安定しなかったり、画像にカブリが生じたりしてしまう。

【0006】そこで、支持体と感光層の間に、支持体表面の欠陥の被覆、支持体と感光層との接着性の向上、更には、支持体から感光層へのキャリア注入の防止といった機能を有する中間層を設けることが提案されている。

【0007】従来、この中間層に用いる樹脂としては、ポリアミド(特開昭48-47344号公報及び特開昭52-25638号公報)、ポリエステル(特開昭52-20836号公報及び特開昭54-26738号公報)、ポリウレタン(特開昭53-89435号公報及

4

び特開平2-115858号公報)、第4級アンモニウム塩含有アクリル系重合体(特開昭51-126149号公報)及びカゼイン(特開昭55-103556号公報)などが知られている。

[8000]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の 材料を中間層として用いた電子写真感光体は、温湿度の 変化に応じて中間層の電気抵抗が変化してしまうことか ら、低温低湿下から高温高湿下の全環境において安定し 10 て優れた電位特性を有し、優れた画像を形成し得る電子 写真感光体を作成することが困難であった。

【0009】例えば、中間層の電気抵抗が増大し易い低温低湿下において感光体を繰り返し使用した場合には、中間層には電荷が残留し易くなり、明部電位及び残留電位が上昇してしまう。その結果、正規現像ではコピー画像にカブリを生じたり、反転現像では画像が薄くなったりして、所定の画質を有する画像が継続的に得られないという問題があった。

【0010】一方、中間層の電気抵抗が低下し易い高温 高湿下においては、中間層のバリヤー機能が低下し、支 持体からのキャリア注入が増加し易くなり、暗部電位が 低下してしまう。その結果、正規現像では画像が薄くな ったり、反転現像では画像に黒点状欠陥(黒ポチ)及び カブリを生じたりする。

【0011】また、中間層を設けることにより、低温低湿下における電位の安定性及び高温高湿下における画像上の黒点状欠陥を改善しても、感光体自身の感度の低下を招くことが多かった。

【0012】従って、本発明の目的は、低温低湿下から 30 高温高湿下に至る全環境において、安定して優れた電位 特性を発揮すると共に、初期の優れた画像を継続して形 成し得る電子写真感光体を提供することにある。

【0013】また、本発明の目的は、支持体への密着性 及び成膜性に優れた中間層を介在させることによって、 欠陥のない良好な画像を形成し、且つ高感度の電子写真 感光体を提供することにある。

【0014】 更に、本発明の目的は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

40 [0015]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性 支持体上に中間層を介して感光層を有する電子写真感光 体において、該中間層が下記式(1)

[0016]

【化7】

$$\begin{array}{c|c}
R_300C & COOR_4 \\
\hline
NHCO & R_1 & R_2
\end{array}$$

(式中、A₁ は 2 価の有機基を示し、R₁ 及びR₂ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R₃ 及びR₄ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示

す。) で示される構成成分を有するポリアミド酸または ポリアミド酸エステル構造、及び下記式 (2)

[0017]

【化8】

$$\begin{bmatrix}
0 & & & & & & \\
N & & & & & & \\
0 & & & & & & \\
0 & & & & & & \\
0 & & & & & & \\
0 & & & & & & \\
\end{bmatrix}$$
(2)

(式中、A₁ は2価の有機基を示し、R₁ 及びR₂ は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示す。)で示される構成成分を有するポリイミド構造を有

する樹脂、あるいは下記式 (3) 【0018】 【化9】

$$\begin{array}{c|c}
R_{7}OOC & COOR_{8} \\
NHCO & X & CONH-A_{2}
\end{array}$$

(式中、A2 は2価の有機基を示し、R5 及びR6 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、R7 及びR8 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、アルコキシアルキル基及びアラルキル基を示し、Xは-O-、

【0019】 【化10】 を示す。) で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び下記式 (4)

[0020]

【化11】

$$\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 \\
N & R_5 & R_6 & 0
\end{bmatrix}$$

$$N - A_2$$

$$(4)$$

(式中、A2 は2価の有機基を示し、R5 及びR6 は同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ハロメチル基、アルコキシ基及びシアノ基を示し、Xは-O-、

[0021]

【化12】

を示す。) で示される構成成分を有するポリイミド構造

を有する樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有する ことを特徴とする電子写真感光体である。

【0022】また、本発明は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置である。 【0023】

【発明の実施の形態】上記式(1)、(2)、(3)及び(4)中、A1及びA2は2価の有機基を示し、有機

基としては脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基あるいはこれらの結合基を介して結合した基が挙げられる。以 下に入りなが、のなさした思想を開かれている。以

下にA:及びA2の好ましい具体例を挙げるがこれらに限られるものではない。

[0024]

【化13】

$$\leftarrow CH_{2n}$$
 $n=2\sim 10$.

$$CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{3}$$

$$CH_{3} \longrightarrow CH_{3}$$

$$C$$

[0025]

【化14】

【0026】A1及びA2は置換基を有してもよく、置換基としてはメチル、エチル及びプロピルなどのアルキル基;フッ素、塩素及び臭素などのハロゲン原子;トリフルオロメチルなどのハロメチル基;メトキシ、エトキシ及びプロポキシなどのアルコキシ基;ジメチルアミノ及びジエチルアミノなどのアルキルアミノ基;アセチル及びベンゾイルなどのアシル基;及びシアノ基などが挙げられる。

【0027】また、式(1)、(2)、(3) 及び(4) 中、 R_1 、 R_2 、 R_5 及び R_6 は水素原子;メチル、エチル及びプロピルなどのアルキル基;フッ素、塩素及び臭素などのハロゲン原子;トリフルオロメチル基などのハロメチル基;メトキシ、エトキシ及びプロポキシなどのアルコキシ基;及びシアノ基を示す。 R_1 、 R_2 、 R_5 及び R_6 は同一でも異なっていてもよい。

【0028】また、式(1)及び(3)中、R₃、 R₄、R₇及びR₈は水素原子;メチル、エチル及びプ ロピルなどのアルキル基; メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基; 及びベンジルなどのアラルキル基を示す。 R_3 、 R_4 、 R_7 及び R_8 は同一でも異なっていてもよい。

【0029】式(1)及び(2)で示される構造を有する樹脂あるいは式(3)及び(4)で示される構造を有する樹脂(以下、本発明の樹脂ともいう)の数平均分子量は $500\sim100$,000であることが好ましく、特には10,000 ~50 ,000であることが好ましい。

【0030】シアノエチル基を有する樹脂としては、シアノエチル基を導入した下記式(5)、(6)、(7)及び(8)のセルロース系、デンプン系及びポリビニルアルコール系などが挙げられる。

[0031]

【化15】

$$\begin{array}{c|c}
CH_2OR_7 & OR_7 \\
OR_7 & OR_7 \\
OR_7 & CH_2OR_7
\end{array}$$
(5)

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}$$

$$\begin{bmatrix}
CH_2 - CH \\
OR_7
\end{bmatrix}$$
(8)

【0032】式(5)、(6)、(7)及び(8)中、 R_7 は同一または異なって、シアノエチル基及び水素原子を示す。ただし、 R_7 の少なくともひとつはシアノエチル基を示す。

【0033】本発明により、優れた環境安定性と高い感度を有する電子写真感光体を得ることができるが、その理由は、式(1)または(3)で示される構成成分を有するポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造が、導電性支持体からの正孔の注入を阻止し、電荷発生物質の作用により発生したキャリアの解離と中間層へのエレ

クトロンの注入を円滑にさせると共に、式 (2) または (4) で示される構成成分を有するポリイミド構造が密なパッギングをとることにより、上記キャリアの解離、エレクトロンの注入及び移動を円滑にし、水分にも影響されにくくなったためと考えられる。

【0034】以下に、本発明の樹脂の好ましい具体例を 挙げるが、これらに限られるものではない。

[0035]

【表1】

例 示 化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃ 及びR ₄	A:
1	н	Н	H	
2	Н	Н	Н	
3	н	н	н	
4	н	н	н	-€-N-€
5	Н	Н	н	
6	н	·H	н	- √ N=N - √
7	Н	Н	н	-
8	н	н	н	

【0036】 【表2】

15

例 示 化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃ 及びR ₄	A ₁
9	Н	Н	H	
10	Н	н	. н	-C=CH
11	н	н	н	CF ₃
1 2	Н	н	СНз	-<
1 3	н	Н	СН₃	- ⊘ -N=N- ⊘ -
1 4	Н	н	C₂H₅	
1 5	Н	Н	C ₂ H ₅	-\$
16	н	н	СН ₃	-C=CH

[0037]

【表 3】

例示 化合物 No.	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉ 及びR ₂₀	A
1 7	Н	н	CH ₃	CF3 CF3 CF3
1 8	н	н	-CH2-€	- ⊘ -s - ⊘ -
19	н	н	C ₈ H ₇	
2 0	Н	н	-CH ₂ -	NC CN

[0038]

【表4】

例 示 化合物 No.	R 5	Re	R7及び R8	х	A ₂
2 1	н	н	н.	0=0 -	~
2 2	н	Н	н	ا 0=0 ا	- ◇ - ◇-
23	H	н	Н	O≌C -	- ◇-•-
2 4	н	н	н	-c -c	CH ₃
2 5	н	н	н	O=C-	
2 6	н	н	н	-C-	- ⟨ >- N=N- ⟨ >-
2 7	н	н	н	0 - C -	-<
2 8	н	н	н	0 = - C -	, in

【0039】 【表5】

例 示 化合物 No.	R ₅	R 6	R7及び R8	х	A ₁
2 9	н	н	н	-C-	
30	н	н	Н	O = C -	-C=CH
3 1	н	н	н	-C-	CF ₃ C F ₃ C F ₅
3 2	н	Н	н	-c-	~~~~
3 3	Н	н	н	0=%=0 	-O-n-O-
3 4	2-CH3	2-CH3	н	0=0 -	-CH3 CH3
3 5	н	Н	н	CH ₃ -C- CH ₃	ис си
3 6	н	Н	н	-CH ₂ -	-(-CH ₂)-6

【表 6】

[0040]

【0041】式(1)及び(3)で示される構成成分を有するポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの有機極性溶媒中での開環重付加反応により合成される。かかる有機極性溶媒としては、N,Nージメチルアセトアミド、N,Nージメチルホルムアミド及びNーメチルピロリドンなどのアミド系溶媒;クレゾール及びクロロフェノールなどのフェノール系溶媒;ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。また樹脂の分子量を制御するために水を5%以下含有させて反応を行うこともできる。反応温度は、20~120℃であることが好ましく、特には20~40℃であることが好ましい。

【0042】また、式(1)及び(3)で示される構成 成分を有するポリアミド酸エステルは、上記ポリアミド酸とアルコールを適当な触媒の存在下でエステル化する ことにより合成できる。かかる触媒としては、硫酸や塩酸などの鉱酸及びpートルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

【0043】本発明に使用されるシアノエチル基を有する樹脂としては、式(5)、(6)、(7)及び(8)のセルロース系、デンプン系及びポリビニルアルコール系などがある。これらのシアノエチル基を有する樹脂は例えばそれぞれの樹脂中に存在する水酸基とアクリロニトリルを反応させて合成することができる。

【0044】式(2)及び(4)で示されるポリイミドは、上記ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルを熱処理することにより合成できる。従って、本発明に使用

される中間層の処理温度は50~400℃であることが 好ましく、処理時間は5分~4時間であることが好まし い。

22

【0045】また、本発明の中間層は、添加剤及び導電性物質などを本発明の効果が得られる範囲の量で含有することができる。導電性物質としては、金属粉体(例えばアルミニウム、銅、ニッケル及び銀など)、金属短繊維、カーボンファイバー、導電性粉体〔例えばカーボンブラック、グラファイト、金属酸化ガラック、チタンブラック、グラファイト、金属酸化インブラック、チタンでである。酸化アンチモン、酸化インウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、チタン酸がリウム、チタン酸でアルミニウム、硫化銅、酸化マグネシウム及び酸化アルミニウムなど)、及びこれらの金属酸化物や金属硫化物を導電性物質で表面処理したもの、シランカップリング剤でチタンカップリング剤で表面処理したもの、及び還元処理したもの〕などが挙げられる。

【0046】いずれの場合も、本発明の中間層中の本発明の樹脂の含有量は、含有される中間層全重量に対し、10~90重量%であることが好ましく、特には30~70重量%であることが好ましい。

【0047】本発明の中間層の厚さは、電子写真特性及び支持体上の欠陥などを考慮して適宜設定され得るものであるが、 $0.1\sim50\,\mu$ mであることが好ましく、特には $0.5\sim30\,\mu$ mであることが好ましい。

【0048】本発明の電子写真感光体の感光層は、電荷 発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する、所謂単 一層型、及び電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷 輸送物質を含有する電荷輸送層を有する、所謂積層型に 大別される。積層型は、更に、導電性支持体、電荷発生 層及び電荷輸送層をこの順に有するタイプと導電性支持 体、電荷輸送層及び電荷発生層をこの順に有するタイプ に分けられる。本発明においては、積層型、特に電荷発 生層の上に電荷輸送層を積層したタイプであることが好ましい。

【0049】電荷発生層は、モノアゾ、ビスアゾ及びト リスアゾなどのアゾ系顔料;金属フタロシアニン及び無 金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料;イン ジゴ及びチオインジゴなどのインジゴ系顔料:アントア ントロン及びピレンキノンなどの多環キノン系顔料:ペ リレン酸無水物及びペリレン酸イミドなどのペリレン系 顔料;スクワリリウム系色素;ピリリウム及びチアピリ リウム塩類;及びトリフェニルメタン系色素などの電荷 発生物質を、適当な溶剤を用いてバインダー樹脂、例え ばポリビニルアセタール、ポリスチレン、ポリエステ ル、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、 ポリビニルピロリドン及びセルロース系樹脂などの樹脂 中に分散させた溶液を塗布し、乾燥することによって形 成することができる。電荷発生層の膜厚は通常 5μ m以 下であることが好ましく、特には $0.05\sim2\mu$ mであ ることが好ましい。

【0050】電荷輸送層は、成膜性を有する樹脂の溶液 に下記のような電荷輸送物質を溶解した溶液を塗布し、 乾燥することによって形成される。電荷輸送物質は電子 輸送物質と正孔輸送物質に大別される。電子輸送物質と しては、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7ーテトラニトロフルオレノン、クロラニル及 びテトラシアノキノジメタンなどの電子受容性物質やこ れらを高分子化したものが挙げられる。正孔輸送物質と しては、ピレン及びアントラセンなどの多環芳香族化合 物;カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサ ゾール、チアゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、 ピラゾリン、チアジアゾル及びトリアゾールなどの複素 環化合物;p-ジエチルアミノベンズアルデヒドーN. N-ジフェニルヒドラゾン及びN, N-ジフェニルヒド ラジノー3ーメチリデンー9ーエチルカルバゾールなど のヒドラゾン系化合物; α - フェニル - 4' - N, N -ジアミノスチルベン及び5- [4-(ジーp-トリルア ミノ) ベンジリデン] -5H-ジベンソ [a, d] ジシ クロヘプテンなどのスチリル系化合物;ベンジジン系化 合物;トリアリールアミン系化合物;トリフェニルアミ ンあるいはこれらの化合物からなる基を主鎖または側鎖 に有するポリマー(例えばポリーN-ビニルカルバソー ル及びポリビニルアントラセンなど) が挙げられる。

【0051】成膜性を有する樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸エステル及びポリスチレンなどが挙げられる。

【0052】電荷輸送層の膜厚は、5~40μmである

24

ことが好ましく、特には $10\sim30\mu$ mであることが好ましい。

【0053】単一層型の場合には、前述したような電荷 発生物質と電荷輸送物質とをバインダー樹脂中に分散及 び溶解させた溶液を塗布し、乾燥することによって形成 することができる。

【0054】また、本発明ではポリビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンなどの有機光導電性ポリマー層、前述した電荷発生物質の蒸着層、セレン蒸着層、セレンーテルル蒸着層及びアモルファスシリコン層なども感光層として用いることができる。単一層型の場合、感光層の膜厚は5~40μmであることが好ましく、特には10~30μmであることが好ましい。

【0055】本発明に用いられる導電性支持体としては、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、チタン、ニッケル、インジウム、金及び白金などが挙げられる。また、こうした金属や合金を、真空蒸着法によって被膜形成したプラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート及びアクリル樹脂など)や、導電性粒子(例えばカーボンブラック及び銀粒プラなど)を適当なバインダー樹脂と共に上記のようなプラスチック、金属または合金支持体上に被覆した支持体、あるいは導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体などを用いることができる。支持体の形状としてはドラム状、シート状及びベルト状などが挙げられるが、適用される電子写真感光体に最も適した形状にすることが好ましい。

【0056】更に、本発明においては、感光層上に保護層として樹脂層や導電性粒子を含有する樹脂層を積層することもできる。

【0057】上述した各種層の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ビームコーティング法、ローラーコーティング法、マイヤーバーコーティング法及びブレードコーティング法などが挙げられる。

【0058】図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。

【0059】図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段(不図示)からの画像露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0060】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体

1の回転と同期取り出されて給紙された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。

【0061】像転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。

【0062】像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)からの前露光光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない

【0063】本発明においては、上述の電子写真感光体 1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段 9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリ ッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカート リッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写 真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例え ば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段 9の少なくとも1つを感光体1と共に一体に支持してカ ートリッジ化して、装置本体のレール12等の案内手段 を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ1 1とすることができる。 26 Neste a 194

【0064】また、画像露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0065】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等電子写真応用分野にも広く用いることができる。

[0066]

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

.

実施例1

アルミニウム板上に、例示化合物No. 3で示されるポリアミド酸5部(重量部、以下同様)とシアノエチル化プルラン(信越化学工業(株)製;CR-S)5部とをN, N-ジメチルアセトアミド90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し、<math>140で10分間乾燥することによって、膜厚が 1μ mの中間層を形成した。

【0067】次に、下記式

[0068]

【化16】

で示されるビスアソ顔料 5 部にテトラヒドロフラン 9 0 部を加え、サンドミルで 2 0 時間分散した。この液にブチラール樹脂(BLS、積水化学工業(株)製) 2. 5 部をテトラヒドロフラン 2 0 部に溶かした液を加え、更に 2 時間分散した。この分散液にシクロヘキサノン 1 0 0 部及びテトラヒドロフラン 1 0 0 部を加えて希釈した溶液を先に形成した中間層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が 0. 2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0069】次いで、下記式 【0070】

【化17】

$$CH_3$$
 N
 CH_3

で示されるトリアリールアミン5部とポリカーボネート 樹脂 (Z-200、三菱瓦斯化学(株)製) 5部をモノ クロルベンゼン40部に溶解した液を電荷発生層の上に マイヤーバーで塗布し、乾燥することによって、膜厚が 20μmの電荷輸送層を形成した。

【0071】電子写真感光体を、静電複写機試験装置(Model SP-428、川口電気(株)製)を用いて-5kVのコロナ放電で負に帯電させ、1秒間暗所放置した後、ハロゲンランプを用いて照度10 luxの光で露光し、帯電特性を評価した。帯電特性としては、表面電位(Vo)、Voが1/2に減衰するのに必要な露光量、即ち感度(E1/2)及び前露光後の電位、即ち残留電位(Vr)を測定した。

【0072】結果を表1に示す。

【0073】実施例2~6

例示化合物No. 3のポリアミド酸とシアノエチル化プルランの代わりに表1に示されるポリアミド酸とシアノエチル基を有する樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0074】結果を表1に示す。

【0075】実施例7~9

例示化合物No. 3のポリアミド酸とシアノエチル化プ

ルランの代わりに表1に示されるポリアミド酸またはポリアミド酸エステルとシアノエチル基を有する樹脂を用い、中間層の乾燥を150℃で30分間行い、更に250℃で2時間熱処理することにより中間層を形成した以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0076】結果を表1に示す。

【0077】比較例1

中間層を、アルコール可溶性共重合ナイロン (アミラン CM-8000、東レ (株) 製) 5部をメタノール95 部に溶解した溶液を用いて形成した以外は、実施例1と 同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

28

【0078】結果を表1に示す。

[0079]

表 1

	例示化合物 No	シアノエチル基を有する 樹脂	E _{1/2} (lux · sec)	V r (V)
実施例 1	3	シアノエチル化プルラン (CR-S)	1. 07	0
2	4	n	1. 12	0
3	5	"	1. 17	0
4	2 2	シアノエチル化セルロー	1. 03	0
		ス (CR-C)		
5	2 3	,,	1. 10	0
6	3 1	n	1.08	0
7	11 .	シアノエチル化ポリビニ	0. 98	0
		ルアルコール (CR-V)		
8	1 2	,	1.05	0
9	16	,,	1.08	0
比較例1	_	_	1. 58	0

*CR-C、CR-V:信越化学工業(株) 製

【0080】実施例10

アルミニウム板の代わりにアルミニウムシリンダー(外径 $30\,\mathrm{mm}\times$ 長さ $360\,\mathrm{mm}$)を用い、中間層の乾燥を $140\,\mathrm{C}$ で $30\,\mathrm{分}$ 間行い、中間層の膜厚を $2.0\,\mathrm{\mu\,m}$ とした以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。尚、各層の塗布は浸漬コーティング法により行った。

【0081】得られた電子写真感光体を、帯電ー露光ー現像一転写ークリーニングのプロセスを0.89のサイクルで行なう正規現像方式の普通紙複写機に装着し、低温低湿環境(15%、15%RH)下で連続10,000枚の画像出し耐久試験を行った。評価は、初期における暗部電位(V_D)の測定、初期及び耐久試験後における明部電位(V_L)の測定及び得られた画像の目視による評価をすることにより行った。更に、上記と同様にし

て中間層まで作成したものに対し、碁盤目剥離試験 (JIS K5400「塗料一般試験法」記載の方法に準拠)を行った。

【0082】結果を表2に示す。

【0083】実施例11~15

実施例2~6で用いた中間層用溶液を使用した以外は、 実施例10と同様にして電子写真感光体を作成し、評価 した。

【0084】結果を表2示す。

【0085】比較例2

比較例1で用いた中間層用溶液を使用した以外は実施例 10と同様にして電子写真感光体を作成し、評価した。

【0086】結果を表2に示す。

[0087]

		初	期	耐久記	式験後	刺離率
		V _D (-V)	V _L (-V)	V ₁ (-V)	画 像	(%)
実施例1	0	680	155	160	良好	0
" 1	1	685	150	155	良 好	0
" 1	2	680	160	170	良 好	0
" 1	3	675	150	160	良好	0
" 1	4	680	155	160	良 好	0
<i>"</i> 1	5	680	155	165	良 好	-0
比較例2		680	180	250	カプリ発生	0

【0088】 実施例16~18

実施例7~9で用いた中間層用溶液を用いた以外は、実施例10と同様にしてアルミニウムシリンダー上に中間層を形成した。

【0089】次に、オキシチタニウムフタロシアニン顔料4部を、ポリビニルブチラール(BX-1、積水化学工業(株)製)2部をシクロヘキサノン34部に溶解した溶液に加え、サンドミルで8時間分散した後、テトラヒドロフラン60部を更に加えて希釈することにより電荷発生層用溶液を得た。この溶液を中間層上に塗布し、乾燥することによって、膜厚が0.2μmの電荷発生層を形成した。

【0090】次いで、実施例1と同様にして電荷発生層を形成した。

【0091】得られた電子写真感光体を、帯電一露光ー現像一転写-クリーニングのプロセスを6秒のサイクル

で行う反転現像方式のレーザービームプリンターに装着し、高温高湿環境(30°C、85%RH)下で連続5,000枚の画像出し耐久試験を行った。評価は、初期における暗部電位(V_{D})の測定、初期及び耐久試験後における明部電位(V_{L})の測定を行った。表には電位変動の差(ΔV_{D} 、 ΔV_{L})を示す。絶対値の増加を+、減少を-で示す。また、初期の画像評価の結果を合せて表に示す。

【0092】結果を3表に示す。

【0093】比較例3

比較例2と同様にしてアルミニウムシリンダー上に中間層を形成した以外は、実施例16と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。

【0094】結果を3表に示す。

[0095]

表 3

	5000枚	THE IS A POST FOR	
	ΔV ₀ (V)	ΔV _L (V)	画像評価
実施例 1 6 " 1 7 " 1 8 比較例 3	-10 -15 -5 -40	0 + 5 0 - 1 5	良 好 良 好 良 好 カプリ発生

【0096】実施例19~21

実施例16~18で作成した電子写真感光体を蛍光灯 (FVL18型白色ランプ、松下電器(株)製)を用い、部分的に(非光照度部は遮光)照度1500luxで5分間光照射し、室温で5分間放置した後、レーザービームプリンタ(LBP-SX、キャノン(株)製)で明部電位における非光照射部と光照射部の電位差を測定した。

[0097]

(フォトメモリー= | 非光照射部 - 光照射部の電位 |) 上記の結果を表 4 に示す。

【0098】比較例4.

実施例1で用いた中間層中、例示化合物No.3で示されるポリアミド酸5部のみをN,N-ジメチルアセトアミド95部に溶解した液を用いた以外は、上記実施例と同様にして感光体を作成し、評価した。

【0099】比較例5、6

例示化合物No. 4、5を用いた以外は比較例4と同様

にして感光体を作成し、評価した。 【0100】結果を表4に示す。

[0101]

表 4

	フォトメモリー (V)
実施例 19	2 0
" 20	1 0
" 21	10
比較例4	5 0
<i>n</i> 5	60
<i>n</i> 6	- 5∙0

【0102】この結果から明らかなように、実施例19 ~21の電子写真感光体では比較例4~6と比べてフォ トメモリーがかなり低減される。

[0103]

【発明の効果】以上のように本発明によれば、低温低湿 から高温高湿に至る全環境において、安定して高い感度 像を継続して形成し得る電子写真感光体を提供すること

ができる。

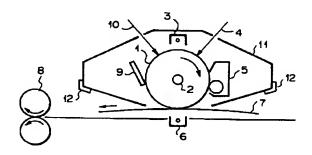
【0104】また、本発明の中間層を用いることによっ て、フォトメモリーに対して良好な特性の電子写真感光 体を提供することができる。

32

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカー と優れた電位特性を有し、繰り返し使用しても優れた画 20 トリッジを有する電子写真装置の概略構成の例を示す図 である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ ノン株式会社内

40